

Electrophoretic dip lacquering of plastic substrates, for automobile work

Patent number: DE19534898
Publication date: 1996-08-29
Inventor: KLEIN KLAUSJOERG DIPL ING (DE); BEECK
JUERGEN VON DER (DE); STEGEN HELGA (DE)
Applicant: HERBERTS GMBH (DE)
Classification:
- international: C23C14/20; C25D13/20; C23C14/20; C25D13/20;
(IPC1-7): C23C14/20; C25D5/56; C25D13/20
- european: C23C14/20; C25D13/20
Application number: DE19951034898 19950920
Priority number(s): DE19951034898 19950920

Report a data error here

Abstract of DE19534898

Prior to electrophoretic dip lacquering of a plastic substrate, the plastic is coated with a metal layer of 0.01-100 μm . The metal is pref. Cu, Al, Mo, Ni, Cr, Ag, Au or their alloys.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Technical Language Service

Translations From And Into Any Language

GERMAN / ENGLISH TRANSLATION OF

Source: German Patent Application DE 195 34 898 A1

**Title of the Invention: Method for Electrodeposition
of Plastic Substrates**

Your Ref#: PPG Case No. 1924A1

For: PPG Industries, Inc. – Law Department

Requester: Diane Krokonko

(19) Federal Republic
of Germany



German
Patent Office

(12) **Unexamined
Patent Application**

(10) **DE 195 34 898 A1**

(51) Int. Cl.⁶:

C 25 D 13/20

// C25D 5/56, C23C
14/20

(21) File No.: 195 34 898.2
(22) Filing Date: September 20, 1995
(43) Disclosure Date: August 29, 1996

Disclosed according to § 31 Paragraph 2 Number 1 of the Patent Act with Consent of the Applicant

(71) Applicant:

Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, Germany

(74) Representative:

Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

(72) Inventors:

Klausjörg Klein, 42289 Wuppertal, DE; Jürgen von
der Beeck, 42107 Wuppertal, DE; Helga Stegen,
42277 Wuppertal, DE

(56) Documents cited:

DE 42 33 000 A1
DE 40 30 663 A1
DE-OS 15 46 846
GB 21 31 723 A
EP 04 56 232 A1

Examination request was filed according to § 44 of the Patent Act

(54) [Title of the Invention]: **Method for Electrodip Coating of Plastic Substrates**

(57) [Abstract] The invention relates to a method
for electrodip coating of plastic substrates by
electrophoretic deposition of a coating layer
from an electrophoretically depositable coating
agent on a plastic substrate and subsequent
stoving of the coating layer. The plastic
substrate is coated with a metal layer 0.01 to
100 µm thick before electrophoretic deposition.

Description

Coating of the electrically conducting substrates with electrophoretically depositable dip coatings (EDC) is known. The method is widely used in industrial coating of metal parts, like autobodies. Electrically conducting plastics or plastic parts provided with an electrically conducting coating layer can also be coated on with an electrocoat. Adhesion of the coating layers applied by electrocoat to such plastic substrates is unsatisfactory. In order to apply an electrically conducting coating layer to plastic substrates, especially three-dimensional plastic substrates, application of a corresponding electrically conducting coating layer after drying or curing is required. In this case overspray occurs and a stoving or drying step is necessary.

The task of the invention is to provide an improved method for the production of electrocoat-coated plastic parts, which overcomes the drawbacks of the prior art.

The task is surprisingly solved by electrophoretic deposition of a coating layer from an electrophoretically depositable coating agent to a plastic substrate and stoving of the coating layer, characterized by the fact that the plastic substrate is a plastic substrate coated with a thin metal layer.

Substrates that withstand the stoving conditions of the electrocoat coating layers are particularly suitable as plastic substrates that are not subject to any restriction, i.e., do not chemically decompose or change their shape at temperatures in the range from, say, 130 to 180°C. Examples of thermoplastics or thermosetting plastics that can be used in the method according to the invention or their blends are parts made of polypropylene oxide, polybutylene oxide, polyamide, polybutylene terephthalate, polyurethane, polyurea, polycarbonate or parts from glass fiber-reinforced unsaturated polyester resin. Polyolefin plastics, like polyethylene or polypropylene, or ABS plastics (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers) are less suited.

The plastic parts used in the method according to the invention are coated with a thin metal layer. The metal layer can partially or fully enclose the plastic part. These are metallized plastic parts, like those obtained, for example, by the known chemical or physical deposition of one or more metal layers on plastics (see Plastic Metallization, Leuze-Verlag, Saulgau, 1991). Examples of deposition methods include chemogalvanic methods or preferably physical vapor

deposition (PVD) methods that operate in vacuum and, among these, especially plasma-supported methods.

The metallization layer has a layer of thickness in the range between 0.01 and 100 μm , preferably between 0.02 and 50 μm , especially between 0.05 and 10 μm .

In principle, the type of metallization layer is not subject to any restriction but the metallization layer preferably consists of materials or their alloys that are not damaged either by the electrodeposit coating bath or during EDC deposition. Examples of such metals are titanium, aluminum, molybdenum, nickel, chromium, copper, silver and gold. Copper is particularly preferred.

In the method according to the invention known anodically or cathodically depositable electrodeposit coatings (EDC) that are not subject to any special restrictions can be used as electrophoretically depositable coating agents.

These are aqueous coating agents with a solids content of 10 to 25 % by weight. The solids are formed from binders common for electrodeposit coating, which carry ionic groups or groups that can be converted to ionic groups, as well as optionally groups that are capable of chemical crosslinking, as well as pigments, fillers and/or ordinary additives. The ionic groups or groups that can be converted to ionic groups can be anionic groups or groups that can be converted to anionic groups, for example, acid groups, like $-\text{COOH}$ groups, or cationic groups or groups that can be converted to cationic groups, for example, basic groups, like amino, ammonium, for example, quaternary ammonium groups, phosphonium and/or sulfonium groups. Binders with basic groups are preferred. Nitrogen-containing basic groups are particularly preferred. These groups can be quaternized or are converted at least partially to ionic groups with an ordinary neutralization agent, an acid, for example, an organic monocarboxylic acid, like formic acid or acetic acid.

Examples of anodically depositable electrodeposit binders and coatings (ADC) containing anionic groups that are useable in the method according to the invention are described in DE-A-28 24 418. These are binders based on polyesters, epoxy resins, (meth)acrylic copolymers, maleate oils or polybutadiene oils with a weight-average molecular weight from 300 to 10,000 and an acid number from 35 to 300 mg KOH/g. The binders carry $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ and/or $-\text{PO}_3\text{H}_2$ groups.

The resins can be converted after neutralization of at least some of the acid groups in the aqueous phase. The coatings can also contain ordinary crosslinking agents, for example triazine resins, crosslinking agents containing groups capable of transesterification or blocked polyisocyanates.

However, cathodically depositable electrocoat coatings (CDC) based on cationic or basic binders are preferably used in the method according to the invention. Such base resins include resins containing primary, secondary and/or tertiary amino groups, whose amine numbers lie at 20 to 250 mg KOH/g. The weight-average molecular weight (Mw) of the base resin is preferably 300 to 10,000. Examples of such base resins are amino (meth)acrylate resins, aminoepoxide resins, aminoepoxide resins with terminal double bonds, aminoepoxide resins with primary OH groups, aminopolyurethane resins, amino group-containing polybutadiene resins or modified epoxy resin-carbon dioxide-amine conversion products. These base resins can be self-crosslinking or are used mixed with known crosslinking agents. Examples of such crosslinking agents include aminoplastic resins, blocked polyisocyanates, crosslinking agents with terminal double bonds, crosslinking agents with cyclic carbonate groups, polyepoxide compounds or crosslinking agents containing groups capable of transesterification.

Examples of base resins and crosslinking agents useable in cathodic dip coating (CDC) baths are described in EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3,922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514. These resins can be used alone or in a mixture. So-called non-yellowing CDC systems are preferably used, which avoid yellowing or discoloration of the multilayer coating during stoving. For example, CDC systems as described in EP-A-0 265 363, which are crosslinked by specially selected blocked polyisocyanates, are involved.

Also preferred are those CDC baths that contain no heavy metal compounds that are objectionable from a health standpoint, like lead components. Examples are described in EP-A-0 304 754, EP-A-0 341 596, EP-A-0 347 785, EP-A-0 414 199 and DE-A-42 22 596.

In addition to the base resins and any crosslinking agents present, the electrocoat coating (EDC) agent can contain pigments, fillers and/or additives common in coatings. The usual inorganic and/or organic pigments and fillers are considered as pigments and fillers. Examples include carbon black, titanium dioxide, iron oxide, kaolin, talc or silicon dioxide.

Pigments can be dispersed to pigment paste, for example, using known paste resins. Such resins are familiar to one skilled in the art. Examples of paste resins useable in CDC baths are described in EP-A-0 183 025 and EP-A-0 469 497.

The usual additives for EDC coatings are possible as additives. Examples include wetting agents, neutralization agents, flow control agents, catalysts, antifoaming agents, solvents and light protection agents, optionally combined with antioxidants.

Electrical contacting of the metallized plastic parts is preferably carried out over a larger surface than during electrodeposit coating of metal substrates and preferably the contacting site is moistened with demineralized water before dipping the metallized plastic part to be electrophoretically coated into the electrodeposit coating bath.

After dipping into the EDC bath, the coating layer is deposited in the usual manner in a dry layer thickness from 15 to 35 μm usual for EDC primers and then stoved at temperatures between 130 and 180°C, depending on the employed EDC system.

Plastic substrates provided with a one-layer coating are obtained by electrodeposit coating. The obtained coatings adhere surprisingly well to the metallized plastic substance.

The plastic substrates provided with a one-layer coating according to the method of the invention can be coated with additional coating layers. To this extent the present invention also relates to a method for multilayer coating of plastic substrates in which a primer layer is initially deposited electrophoretically from an electrophoretically depositable coating agent onto a plastic substrate coated with a metal layer and stoved before one or more additional coatings layers are applied.

The one or more additional coating layers can be a filler layer, a varnish or coloring cover coat or a color- and/or effect-producing base varnish/clear coat two-layer coating, which is applied preferably by spraying from coating agents common for this purpose based on organic solvents or preferably on an aqueous basis. It is also possible to apply additional EDC coating layers onto the metallized plastic substrate provided according to the invention with an EDC primer, if the first EDC coating agent used to produce the primer layer contains ingredients that impart electrical conductivity. Examples of such ingredients are particulate inorganic or organic electrical conductors or semiconductors, like iron oxide black, graphites, conducting carbon black, metal powders, for example, from aluminum, copper or stainless steel, molybdenum disulfide or also polymers with electrical conductivity, preferably polyaniline. Examples of

electrodip coatings containing such ingredients can be found in US 3 674 671, GB 2 129 807, EP-A-0 409 821 and EP-A-0 426 327.

The plastic parts coated according to the method of the invention are not exclusively typical vehicle add-on parts, like bumpers, spoilers, door handles, mirror housings, but especially typical autobody parts, like fenders, doors, trunk covers, hoods, etc. The plastic parts provided with a one-layer coating according to the invention can be incorporated on or into the autobody and then, together with it, provided with additional still missing coating layers or the plastic parts, according to the invention, have been provided with a multilayer coating and are added onto the finished autobody provided with a multilayer coating.

The metallized plastic parts can be a component of a substrate to be coated electrophoretically and constructed in a mixed design, i.e., the substrate to be coated electrophoretically can be constructed from metallized plastic parts and metal parts together. A particularly interesting technical example, for example, from the viewpoint of weight reduction, for a substrate constructed in a mixed design is an automobile body whose support parts consist of metal, whereas the additional components, like hood, trunk, fenders, etc. are made from metallized plastic parts. Also from the standpoint of corrosion protection, especially in areas with a hazard related to impact from rocks or pebbles, it is expedient to design an autobody in the mixed design just outlined, for example, the body can be produced essentially from metal, whereas autobody parts that are particularly threatened by an impact from rocks or pebbles, like the front stone guards, hood, etc. consist of the metallized plastic parts. The costly and nowadays commonly used additional cladding of autobody parts with plastic parts when such autobody parts are subject to an impact from rocks or pebbles and therefore to corrosion can be dispensed with.

A mechanical connection of the metal parts to the metallized plastic parts is preferably carried out so at the same time an electrically conducting joining of the parts is guaranteed. Examples of suitable joining elements are metal screws or metal rivets or other connections that guarantee adequate surface contact between the parts.

A particularly advantageous and therefore preferred embodiment of the method according to the invention consists of electrophoretic deposition of a coating layer from an electrophoretically depositable coating agent onto a substrate designed in a mixed design and stoving of the coating layer, characterized by the fact that the mixed design is a substrate

constructed from metal parts and with plastic parts coated with a thin metal layer. This embodiment permits the same primer layer to be applied in one working step over the entire substrate constructed in a mixed design. A uniform base for an additional coating to be subsequently applied is therefore created over the entire object being coated and color shade differences between the metal parts and plastic parts are reliably avoided.

Within this preferred embodiment of the method according to the invention the same metallized plastic substrates and electrodepositing agents, as explained above, can be used. Preferably the metallization layer then consists of metals that are not damaged either by the electrodepositing bath or during EDC deposition, or in the context of any pretreatment, for example, ordinary phosphating or passivation. Examples of appropriate metals are titanium, molybdenum, aluminum, nickel, chromium, copper, silver and gold. Copper is particularly preferred.

It can be expedient that the metallization is only present on the visible surfaces and the sites of the plastic parts necessary for electrical contacting.

The invention is further explained below by means of a practical example.

Example

A test panel made of plastic (PPO blend, Noryl GTX from General Electric Plastics) provided with a thin copper layer (layer thickness about 250 nm) was coated to a 15 µm layer thickness with the CDC according to DE-C-43 30 002, example 2, by cathodic deposition and stoved for 25 minutes at 170°C (object temperature) after rinsing with demineralized water. Adhesion of the CDC layer yielded the characteristic value of 1 in the crosscut test according to DIN EN ISO 2409.

Claims

1. A method for electrodepositing of plastic substrates by electrophoretic deposition of the coating layer from an electrophoretically depositable coating agent onto a plastic substrate and subsequent stoving of the coating layer, characterized by the fact that the plastic substrate is coated with a 0.01 to 100 µm thick metal layer before electrophoretic deposition.

2. The method according to Claim 1, characterized by the fact that the plastic substrate is coated with a layer of copper, titanium, aluminum, molybdenum, nickel, chromium, silver, gold or other alloys.
3. The method according to Claim 1 or 2, characterized by the fact that the plastic substrate is coated with at least one additional coating layer after electrophoretic deposition.
4. The method according to one of the Claims 1 to 3, characterized by the fact that the plastic substrate coated with the metal layer, prior to the electrophoretic deposition, is joined to one or more metal parts mechanically and in an electrically conducting fashion, and is then coated with the coating layer or layers together with the metal part or parts.
5. A plastic substrate coated according to the method according to Claims 1 to 4.
6. Application of the method according to Claim 4 for the production of auto bodies.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 34 898 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 25 D 13/20
// C25D 5/56, C23C
14/20

⑳ Aktenzeichen: 195 34 898.2
㉔ Anmeldetag: 20. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 29. 8. 96

DE 195 34 898 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉑ Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

㉒ Vertreter:
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

㉓ Erfinder:
Klein, Klausjörg, Dipl.-Ing, 42289 Wuppertal, DE;
Beeck, Jürgen von der, 42107 Wuppertal, DE;
Stegen, Helga, 42277 Wuppertal, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

DE 42 33 000 A1
DE 40 30 663 A1
DE-OS 15 46 846
GB 21 31 723 A
EP 04 56 232 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Elektrotauchlackierung von Kunststoffsubstraten

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrotauchlackierung von Kunststoffsubstraten durch elektrophoretische Abscheidung einer Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel auf einem Kunststoffsubstrat und nachfolgendes Einbrennen der Überzugsschicht. Das Kunststoffsubstrat wird vor der elektrophoretischen Abscheidung mit einer 0,01 bis 100 µm dicken Metallschicht überzogen.

DE 195 34 898 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 96 602 035/455

5/25

Die Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate mittels elektrophoretisch abscheidbarer Tauchlacke (ETL) ist bekannt. Das Verfahren findet breite Anwendung bei der industriellen Lackierung metallischer Teile, wie z. B. Automobilkarossen. Auch elektrisch leitfähige Kunststoffe oder mit einer elektrisch leitfähigen Lackschicht versehene Kunststoffteile können mit Elektrotauchlack beschichtet werden. Die Haftung der durch Elektrotauchlackierung auf derartige Kunststoffsubstrate aufgetragenen Lackschichten ist unbefriedigend. Zur Aufbringung einer elektrisch leitfähigen Lackschicht auf Kunststoffsubstrate, insbesondere dreidimensionale Kunststoffsubstrate bedarf es des Auftrages einer entsprechenden nach dem Trocknen oder Härten elektrisch leitfähigen Überzugsschicht. Dabei fällt Overspray an und ein Einbrenn- bzw. Trocknungsschritt ist notwendig.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung elektrotauchlackierter Kunststoffteile, das die Nachteile des Standes der Technik überwindet.

Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch elektrophoretische Abscheidung einer Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel auf ein Kunststoffsubstrat und Einbrennen der Überzugsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoffsubstrat um ein mit einer dünnen Metallschicht überzogenes Kunststoffsubstrat handelt.

Als Kunststoffsubstrate, die an sich keiner Beschränkung unterliegen, sind insbesondere solche geeignet, die den Einbrennbedingungen der Elektrotauchlacküberzugsschichten standhalten, d. h. sich bei Temperaturen im Bereich von beispielsweise 130 bis 180°C weder chemisch zersetzen noch ihre Form verändern. Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare thermoplastische oder duroplastische Kunststoffe bzw. Blends davon sind Teile aus Polypropylenoxid, Polybutylenoxid, Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyurethan, Polyharnstoff, Polycarbonat, oder Teile aus glasfaserverstärktem ungesättigtem Polyesterharz. Polyolefin-kunststoffe wie Polyethylen oder Polypropylen oder ABS-Kunststoffe (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere) sind weniger geeignet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Kunststoffteile sind mit einer dünnen Metallschicht überzogen. Die Metallschicht kann das Kunststoffteil teilweise oder vollständig umgeben. Es handelt sich um metallisierte Kunststoffteile, wie sie beispielsweise durch an sich bekannte chemische oder physikalische Abscheidung einer oder mehrerer Metallschichten auf Kunststoffen erhalten werden können (siehe "Kunststoff Metallisierung", Leuze-Verlag, Saulgau 1991). Beispiele für Abscheidungsverfahren sind chemogalvanische Verfahren oder bevorzugt im Vakuum arbeitende physikalische Dampfabscheidungsverfahren (physical vapour deposition, PVD) und unter diesen insbesondere die plamagestützten Verfahren.

Die Metallisierungsschicht weist Schichtdicken im Bereich zwischen 0,01 und 100 µm, bevorzugt zwischen 0,02 und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 10 µm auf.

Im Prinzip unterliegt die Art der Metallisierungsschicht keiner Beschränkung, bevorzugt besteht die Metallisierungsschicht jedoch aus solchen Metallen oder Legierungen davon, die weder vom Elektrotauchlackbad noch bei der ETL-Abscheidung schädigend ange-

griffen werden. Beispiele für solche Metalle sind Titan, Aluminium, Molybdän, Nickel, Chrom, Kupfer, Silber und Gold. Kupfer ist besonders bevorzugt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel an sich bekannte anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke (ETL), die keiner besonderen Beschränkung unterliegen, verwendet werden.

Dabei handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 25 Gew.-%. Der Festkörper wird gebildet aus für die Elektrotauchlackierung üblichen Bindemitteln, die ionische Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen sowie ggf. zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie Pigmenten, Füllstoffen und/oder üblichen Additiven. Die ionischen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z. B. saure Gruppen, wie -COOH-Gruppen oder kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z. B. basische Gruppen, wie Amino-, Ammonium-, z. B. quartäre Ammoniumgruppen, Phosphonium-, und/oder Sulfonium-Gruppen sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen. Diese Gruppen können quarternisiert vorliegen, oder sie werden zumindest teilweise mit einem üblichen Neutralisationsmittel, einer Säure, z. B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z. B. Ameisensäure oder Essigsäure in ionische Gruppen überführt.

Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare anionische Gruppen enthaltende anodisch abscheidbare Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) sind in der DE-A-28 24 418 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzen, (Meth)acryl copolymeren, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von beispielsweise 300 bis 10000 und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen -COOH, -SO₃H und/oder -PO₃H₂-Gruppen.

Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Lacke können auch übliche Vernetzer enthalten, z. B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbar sind jedoch kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z. B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind Amin(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Vernetzer mit cyclischen Carbonatgruppen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern einsetzbare Basisharze und Vernetzer sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden sogenannte "no-yellowing"-KTL-Systeme eingesetzt, die eine Vergilbung oder Verfärbung der Mehrschichtlackierung beim Einbrennen vermeiden. Beispielsweise handelt es sich dabei um mittels speziell ausgewählter blockierter Polycyanate vernetzende KTL-Systeme, wie beispielsweise in EP-A-0 265 363 beschrieben.

Weiterhin bevorzugt sind solche KTL-Bäder, die keine gesundheitlich bedenklichen Schwermetallverbindungen, wie z. B. Bleiverbindungen enthalten. Beispiele dafür sind beschrieben in EP-A-0 304 754, EP-A-0 341 596, EP-A-0 347 785, EP-A-0 414 199 und DE-A-42 22 596.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer kann das Elektrottauchlack(ETL)-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente und Füllstoffe kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente und Füllstoffe in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.

Als Additive sind die üblichen Additive für ETL-Überzugsmittel möglich. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Antischaummittel, Lösemittel und Lichtschutzmittel, gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Bevorzugt wird die elektrische Kontaktierung der metallisierten Kunststoffteile größerflächig vorgenommen als bei der Elektrottauchlackierung von Metallsubstraten, bevorzugt wird die Kontaktierungsstelle vor Eintauchen des elektrophoretisch zu beschichtenden metallisierten Kunststoffteils in das Elektrottauchlackbad mit vollentsalztem Wasser befeuchtet.

Nach dem Eintauchen in das ETL-Bad wird die Überzugsschicht elektrophoretisch in üblicher Weise und in einer für ETL-Grundierungen üblichen Trockenschichtdicke von 15 bis 35 µm abgeschieden und anschließend in Abhängigkeit vom verwendeten ETL-System bei Temperaturen beispielsweise zwischen 130 und 180°C eingebrannt.

Man erhält durch Elektrottauchlackierung mit einem Einschlacküberzug versehene Kunststoffsubstrate. Die erhaltenen Überzüge haften überraschend gut auf den metallisierten Kunststoffsubstraten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Einschlacküberzug versehenen Kunststoffsubstrate können mit weiteren Lackschichten überzogen werden. Insofern betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Mehrschichtlackierung von Kunststoffsubstraten, wobei zunächst eine Grundierungsschicht elektrophoretisch aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel auf einem mit einer dünnen Metallschicht überzogenem Kunststoffsubstrat abgeschieden und eingebrannt wird, bevor eine oder mehrere weitere Lackschichten aufgetragen werden.

Bei der oder den weiteren Lackschichten kann es sich beispielsweise um eine Füllerschicht, Klarlack- oder farbgebende Decklackschicht oder um eine farb- und/oder effektgebende Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung handeln, die aus dafür üblichen Überzugsmitteln auf der Basis organischer Lösemittel oder bevorzugt auf wäßriger Basis bevorzugt durch Spritzen aufgetragen wird. Es ist auch möglich weitere ETL-Überzugsschichten auf das erfindungsgemäß mit einer ETL-Grundierung versehene metallisierte Kunststoffsubstrat aufzubringen, wenn das zur Erzeugung der Grundierung verwendete erste ETL-Überzugsmittel elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält. Beispiele für derartige Bestandteile sind teilchenförmige anorganische oder organische elektrische Leiter oder Halbleiter, wie beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z. B. aus Aluminium, Kupfer oder Edelstahl, Molybdänsulfid oder auch Polymere mit elektrischer Leitfähigkeit, wie z. B. bevorzugt Polyanilin. Beispiele für derartige Bestandteile enthaltende Elektrottauchlacke, findet man in US 3 674 671, GB 2 129 807, EP-A-0 409 821 und EP-A-0 426 327.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Kunststoffteilen handelt es sich nicht ausschließlich um typische Kraftfahrzeuganbauteile wie beispielsweise Stoßfänger, Spoiler, Türgriffe, Spiegelgehäuse, sondern insbesondere auch um typische Karosserieteile wie z. B. Kotflügel, Türen, Kofferdeckel, Motorhauben usw. Die erfindungsgemäß mit einer Einschlacklackierung versehenen Kunststoffteile können an die Karosserie an- bzw. in diese eingebaut werden und anschließend gemeinsam mit dieser mit weiteren noch fehlenden Lackschichten versehen werden oder die Kunststoffteile sind erfindungsgemäß mit einer Mehrschichtlackierung versehen worden und werden an die ansich fertige mit einer Mehrschichtlackierung versehene Karosserie angebaut.

Die metallisierten Kunststoffteile können Bestandteil eines in Mischbauweise aufgebauten elektrophoretisch zu beschichtenden Substrats sein, d. h. das elektrophoretisch zu beschichtende Substrat kann aus metallisierten Kunststoffteilen und Metallteilen gemeinsam aufgebaut sein. Ein technisch z. B. unter dem Gesichtspunkt der Gewichtsreduktion besonders interessantes Beispiel für ein derartiges in Mischbauweise aufgebautes Substrat ist eine Automobilkarosserie, deren tragende Teile aus Metall bestehen, während ihre weiteren Bauteile wie z. B. Motorhaube, Kofferdeckel, Kotflügel etc. aus metallisierten Kunststoffteilen gefertigt sind. Auch unter dem Gesichtspunkt des Korrosionsschutzes, insbesondere in steinschlaggefährdeten Bereichen ist es zweckmäßig, eine Automobilkarosserie in der skizzierten Mischbauweise zu konstruieren, beispielsweise kann die Karosserie im wesentlichen aus Metall gefertigt sein, während besonders steinschlaggefährdete Karosseriebauteile, wie Frontschürze, Motorhaube etc. aus den metallisierten Kunststoffteilen bestehen. Die aufwendige und heute vielfach angewandte zusätzliche Beplankung steinschlag- und damit korrosionsgefährdeter Karosserieteile mit Kunststoffteilen kann entfallen.

Bevorzugt wird die mechanische Verbindung der Metallteile mit den metallisierten Kunststoffteilen so vorgenommen, daß zugleich eine elektrisch leitfähige Verbindung der Teile gewährleistet ist. Beispiele für geeignete Verbindungselemente sind Metallschrauben oder Metallnieten oder andere Verbindungen, die einen ausreichenden Flächenkontakt zwischen den Teilen ge-

währleisten.

Eine besonders vorteilhafte und daher bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der elektrophoretischen Abscheidung einer Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel auf einem in Mischbauweise aufgebauten Substrat und Einbrennen der Überzugsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Mischbauweise aufgebauten Substrat um ein aus Metallteilen und mit einer dünnen Metallschicht überzogenen Kunststoffteilen aufgebautes Substrat handelt. Diese Ausführungsform gestattet es, in einem Arbeitsschritt eine über das gesamte in Mischbauweise aufgebaute Substrat gleiche Grundierungsschicht aufzubringen. Hiermit wird ein über das gesamte zu lackierende Objekt einheitlicher Untergrund für eine in der Folge aufzubringende weitere Lackierung geschaffen, und farbtonunterschiede zwischen Metallteilen und Kunststoffteilen werden zuverlässig vermieden.

Innerhalb dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die gleichen metallisierten Kunststoffsubstrate und Elektrotauchlacküberzugsmittel, wie vorstehend erläutert, verwendet werden. Bevorzugt besteht die Metallisierungsschicht dabei aus solchen Metallen, die weder vom Elektrotauchlackbad oder bei der ETL-Abscheidung noch im Rahmen einer eventuellen Vorbehandlung, wie beispielsweise einer üblichen Phosphatierung oder Passivierung schädigend angegriffen werden. Beispiele für geeignete Metalle sind Titan, Molybdän, Aluminium, Nickel, Chrom, Kupfer, Silber und Gold. Kupfer ist besonders bevorzugt.

Es kann zweckmäßig sein, daß die Metallisierung nur an den Sichtflächen und den für die elektrische Kontaktierung notwendigen Stellen der Kunststoffteile vorhanden ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Beispiel

Eine mit einer dünnen Kupferschicht (Schichtdicke ca. 250 nm) versehene Prüfplatte aus Kunststoff (PPO-Blend, Noryl GTX der Firma General Electric Plastics) wurde in 15 µm Schichtdicke mit dem KTL gemäß DE-C-43 30 002, Beispiel 2 durch kathodische Abscheidung beschichtet und nach dem Abspülen mit vollentsalztem Wasser 25 min bei 170°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Die Haftung der KTL-Schicht ergab den Kennwert 1 im Gitterschnitt-Test nach DIN EN ISO 2409.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektrotauchlackierung von Kunststoffsubstraten durch elektrophoretische Abscheidung einer Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel auf einem Kunststoffsubstrat und nachfolgendes Einbrennen der Überzugsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffsubstrat vor der elektrophoretischen Abscheidung mit einer 0,01 bis 100 µm dicken Metallschicht überzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffsubstrat mit einer Schicht aus Kupfer, Titan, Aluminium, Molybdän, Nickel, Chrom, Silber, Gold oder deren Legierungen überzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffsubstrat nach der elektrophoretischen Abscheidung mit mindestens einer weiteren Überzugsschicht überzogen wird.

kennzeichnet, daß das Kunststoffsubstrat nach der elektrophoretischen Abscheidung mit mindestens einer weiteren Überzugsschicht überzogen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Metallschicht überzogene Kunststoffsubstrat vor der elektrophoretischen Abscheidung mit einem oder mehreren Metallteilen mechanisch und elektrisch leitend verbunden wird und gemeinsam mit dem oder den Metallteilen mit der oder den Überzugsschichten überzogen wird.

5. Nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 beschichtetes Kunststoffsubstrat.

6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 4 zur Herstellung von Automobilkarosserien.